

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月 3日

REC'D 21 NOV 2003

WIPO / PCT

出願番号  
Application Number: 特願 2002-291092

[ST. 10/C]: [JP 2002-291092]

出願人  
Applicant(s): 東レ株式会社

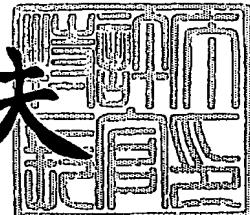
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 61C02670-A

【提出日】 平成14年10月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/36

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4845番地 東レ株式会社三島工場内

【氏名】 本間 良宏

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4845番地 東レ株式会社三島工場内

【氏名】 坂本 純

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県三島市 4845番地 東レ株式会社三島工場内

【氏名】 青山 雅俊

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 楠原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル製造用触媒およびこれを用いたポリエステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）または（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位化合物との反応生成物を含むポリエステル製造用触媒。

T<sub>i</sub> (O R)<sub>4</sub> (1)

T<sub>i</sub> (OH)<sub>m</sub> (O R)<sub>4-m</sub> (2)

(R：炭素原子の数が2～10のアルキル基（互いに同一でも異なっていてもよい）

m：1～4の整数)

【請求項 2】 配位化合物が無金属フタロシアニン、インダンスロン、アンスラキノンおよびメチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載のポリエステル製造用触媒。

【請求項 3】 一般式（1）または（2）で表される化合物がテトラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化合物である、請求項1または2に記載のポリエステル製造用触媒。

【請求項 4】 請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル製造用触媒を用いるポリエステルの製造方法。

【請求項 5】 請求項4に記載の製造方法により得られるポリエステルを含んでいるポリエスティルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、良好な色調（b値）を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れ、繊維用途や、磁気材料、包装材料、光学材料などのフィルム用途など、各種用途に好適に使用できる優れたポリエステルを製造するための触媒、およびそれを用い

るポリエステル製造方法に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは、優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性を有し、産業用として広く使用され、需要量が増大している。しかしながら、用途および需要の拡大に伴い、それぞれの分野においてポリエステルに要求される特性および生産性向上の要求が、ますます厳しくなってきている。このため、ポリエステルは、多岐に渡って生産されているが、解決すべき課題も数多くある。

### 【0003】

たとえば、ポリエチレンテレフタレートのポリエステルにおいてアンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に製膜すると、口金周辺に異物が付着堆積し、フィルムとした場合に口金筋が発生したり、フィルムの表面に析出して表面欠点の原因となる問題がある。

### 【0004】

該アンチモン化合物以外の重縮合触媒としてチタンテトラブトキシドなどのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用すると上記のような口金筋やフィルムの表面欠点などの問題は解決されるが、得られたポリエステル自身が黄色く着色し、また、溶融熱安定性も不安定となり、フィルムの破れなどが生じ、生産性の悪化を招くという問題がある。上記着色問題を解決するためにコバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われているが溶融熱安定性が不安定となり、これもまた生産性の悪化を生じる。また、チタン系触媒における色調、耐熱性の問題を改善する方法として、例えば、特許文献1にはチタンと珪素からなる複合酸化物を触媒として用いる方法や、特許文献2にはチタンハロゲン化合物を加水分解してなるチタン化合物触媒が提案されているが、たとえば、得られたポリエステルをフィルム用途に用いる場合には、触媒起因の異物によって糸切れが多発したり、ポリマー過の際の濾圧が上昇するなどの問題が十分に解消できない、また、色調調整剤自身の分散性が悪く異物を生じたり、飛散するなど生産性の悪化を招く、あるいは

は特にわずかな色調の違いが問題となるフィルムの光学用途などには色調の改善が不十分であるなどの問題があった。

### 【0005】

#### 【特許文献1】

国際公開第95/18839号パンフレット

### 【0006】

#### 【特許文献2】

特開2001-89557号

### 【0007】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題を解決し、実質的にアンチモン化合物を含有せず、色調、耐熱性に優れ、生産性の高いポリエステルを製造するための触媒、およびそれを用いるポリエステルの製造方法を提供することにある。

### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明は、下記一般式（1）または（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位化合物との反応生成物を含むポリエステル製造用触媒を特徴とする。

### 【0009】

$T_i (OR)_4$  (1)

$T_i (OH)_m (OR)_{4-m}$  (2)

(R：炭素原子の数が2～10のアルキル基（互いに同一でも異なっていてもよい）

m：1～4の整数)

また、前記触媒の配位化合物が、無金属フタロシアニン、インダンスロン、アンスラキノンおよびメチンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である場合も好ましく、さらに前記一般式（1）または（2）で表される化合物がテ

トラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化合物である場合も好ましい。

。

### 【0010】

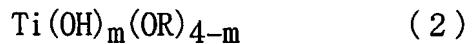
また、上記触媒を用いてポリエステルを製造する方法も好ましい。

### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル製造用触媒は、下記一般式（1）または（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（①）と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位化合物（②）との反応生成物を含んでいる。

### 【0012】



（但し、式（1）、（2）中、Rは、2～10個の炭素原子を有するアルキル基をあらわし、mは1～4の整数を表し、R基は互いに同一であってもよく、或いは異なっていてもよい。）

また、配位化合物②が無金属フタロシアニン、インダンスロン、アンスラキノンおよびメチンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることも好ましく、さらに前記一般式（1）または（2）で表される化合物がテトラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化合物であることも好ましい。

### 【0013】

化合物①として用いられる化合物としては、例えばチタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタンエチルアセトアセテートなどのチタンキレートやテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネートなどのアルキルチタネートなどを挙げることができるが、なかでも、チタンキレート、テトラブチルチタネートを用いることが好ましく、特に本発明において使用される配位化合物②との反応性の良好

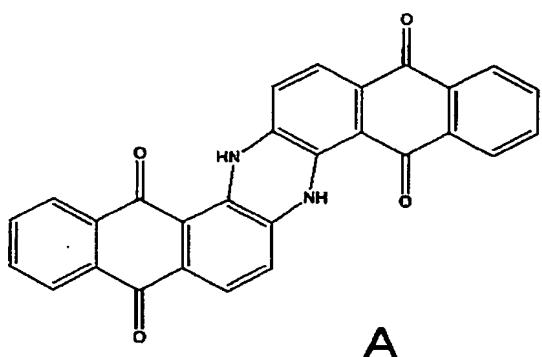
なチタンアセチルアセトネートを用いることがより好ましい。

**【0014】**

配位化合物②として用いられる化合物としては、Aのような構造式を有するインダンスロン、B、C、D、E、Fのような構造式を有するアンスラキノン、Gのような構造式を有するメチン、Hのような構造式を有する無金属フタロシアニンなどから選ばれる。

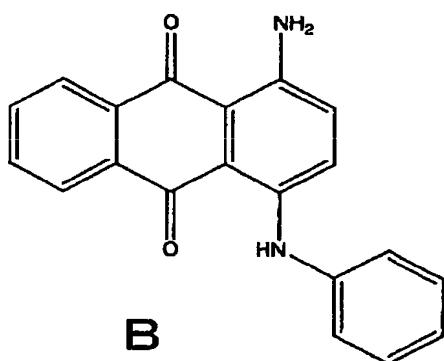
**【0015】**

**【化1】**



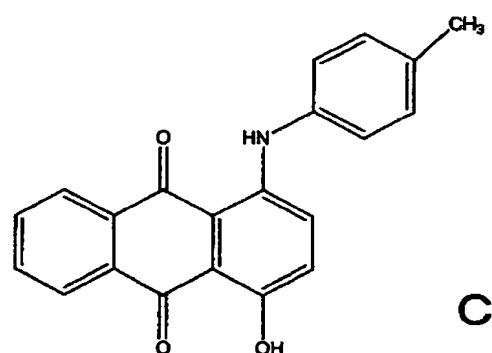
**【0016】**

**【化2】**



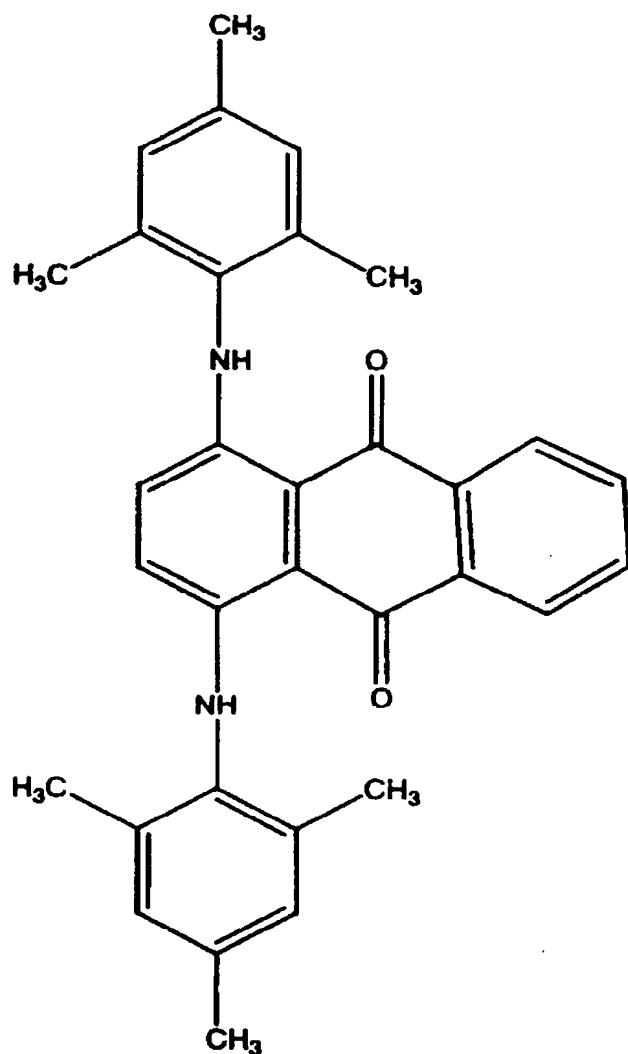
**【0017】**

【化3】



【0018】

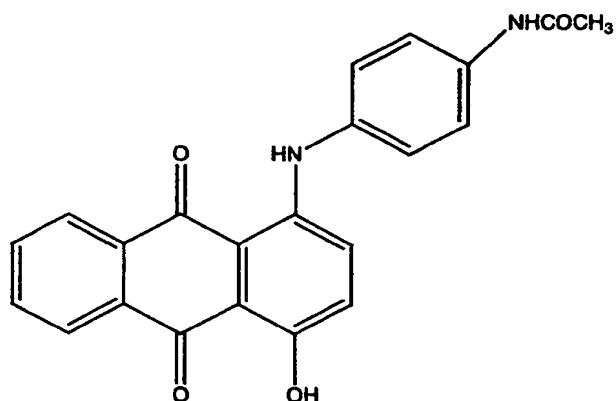
【化4】



D

【0019】

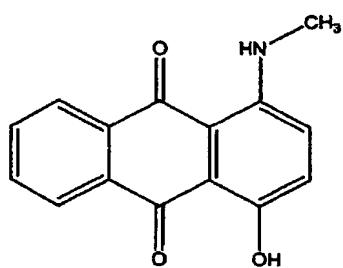
【化5】



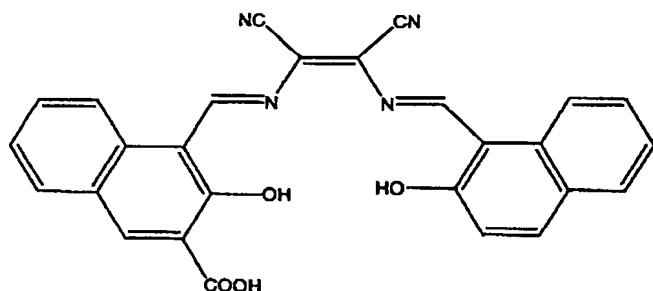
E

【0020】

【化6】

F  
【0021】

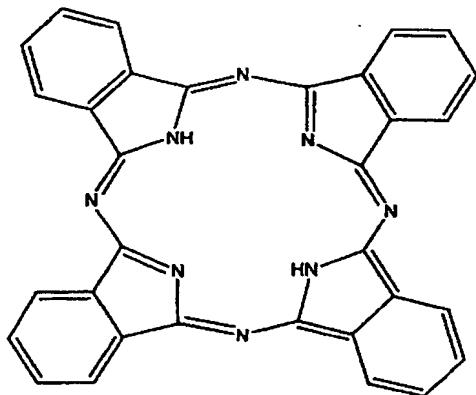
【化7】



G

【0022】

【化8】



H

【0023】

化合物①と配位化合物②の触媒調整は、たとえば、エチレングリコールに配位化合物②を溶解し、化合物①を加え、反応系を0～200℃の温度に10分以上、好ましくは40～150℃の温度に30分～2時間、加熱することによって行われる。ここでエチレングリコールの代わりにプロピレン glycol、テトラメチレングリコール、酢酸などを用いても良く、ポリエステルの原料に親和性の高い化合物が特に好ましい。化合物①と配位化合物②との反応生成物は、エバボレーターや遠心分離機やろ過法などを用いて分離した後、再結晶し精製し、その精製物を触媒として用いるとよい。ここで、この反応生成物は化合物①に配位化合物

物②を配位させており、そのまま配位化合物②をポリエステルに添加させた場合と明らかに異なる。このような反応生成物にすることにより配位化合物②をポリエステルに添加したときに問題となる分散性の悪さや反応系外に飛散して生産性を悪化させることを防ぐ。また、この反応生成物中の化合物①と配位化合物②のモル比については  $0.001 \leq (\text{配位化合物}②/\text{化合物}①) \leq 1$  が好ましい。モル比が  $0.001$  未満であると配位化合物②による配位効果がうまく得られない場合があり、また、色調改善効果が乏しくなる。また、1を超えるとポリマーの青味が強くなりすぎて問題となりやすい。さらにチタン金属量としての添加量は重量基準で  $1 \sim 30 \text{ ppm}$  が好ましい。 $1 \text{ ppm}$  未満であると十分な触媒活性が得られず、 $30 \text{ ppm}$  を超えると良好なポリマーの色調および耐熱性を維持できなくなる傾向にある。

#### 【0024】

また、本触媒を用いて製造するポリエステルの色調改善剤としてリン化合物を併用することもできる。このようなリン化合物としてはモノメチルリン酸、モノエチルリン酸、トリメチルリン酸などのリン酸やジメチルホスファイト、トリメチルホスファイトなどの亜リン酸、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジプロピニルメチルホスホネートなどのホスホン酸やジフェニルホスフィン酸などのホスフィン酸などが挙げられる。このような化合物の添加量は重量基準で  $1 \sim 50 \text{ ppm}$  が好ましい。さらに好ましくは  $5 \sim 20 \text{ ppm}$  である。 $5 \text{ ppm}$  未満では配位子量が少なすぎてチタンによる色の変化を抑えることが難しく、 $20 \text{ ppm}$  以上では重合活性を抑制しすぎて生産性が悪化してしまう。

#### 【0025】

本発明において用いる原料の一つである芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体のジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸もしくはこれらのエステル形成性誘導体等を用いることができる。

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の脂肪族、脂環族、芳香族ジオール等を挙げることができる。これらの成分は1種のみ用いてもよく、また2種以上併用してもよい。

#### 【0026】

その他、共重合し得る脂環族ジカルボン酸成分としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等を挙げることができる。また、セバシン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、その他のジカルボン酸も共重合成分として用いることができる。

#### 【0027】

また、エステル化およびエステル交換反応には、各種の触媒を用いることができる。例えば、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸リチウムなどの酢酸塩やなどを用いることができる。

#### 【0028】

本発明では、重縮合工程においてポリエステルの熱分解などの副反応を防止するため安定剤を添加しても良い。安定剤としては、テトラキス{メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート}メタン、テトラキス{メチレン-(3, 5-t-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)}メタン、トリデシルフオスフェート、トリス(2, 4-ジブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス{メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタンなどが挙げられ、これらを単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。安定剤の添加量は得られるポリエステル樹脂組成物に対して好ましくは0. 03~2重量%であり、より好ましくは0. 05~1. 9重量%である。安定剤の添加量が0. 03重量%未満では酸化安定性向上の効果が少なく、逆に2重量%を超えると重縮合反応を阻害する虞がある。

**【0029】**

本発明では、エステル化工程において塩基性化合物を少量添加すると、副反応生成物の少ないポリエステル樹脂組成物が得られる。このような塩基性化合物として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの三級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの四級アミン、また、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

**【0030】**

本発明の製造方法をポリエチレンテレフタレートを例にして説明する。繊維やフィルムなどに使用するうポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、（1）テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートをまたはオリゴマーを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、（2）ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム、チタンなどの化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的でリン化合物を添加する場合もある。

**【0031】**

本発明の製造方法は上記（1）または（2）の一連の反応の任意の段階、好ましくは（1）または（2）の一連の反応の前半で得られた低重合体に、重縮合触媒として本発明の触媒、またはリン化合物、さらに必要に応じて、粒子として酸化チタン、塩基性化合物、酸化防止剤を添加して重縮合を行い、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得るというものである。

**【0032】**

上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式などの形式で実施されるが、本発明の製造方法はそのいずれの形式にも適応し得る。

**【0033】**

本発明のポリエステル組成物は、たとえば、溶融押出製膜方法により製膜し、フィルムとすることができます。すなわち、ポリエステル組成物を乾燥後、T型口金を備えた1軸もしくは2軸の溶融押出機に供給、ポリエステル溶融温度にてキャスティングドラム上に押し出し、静電印加キャストして未延伸フィルムを得る。また、配向ポリエ斯特ルフィルムを得るためにには、さらにこれを逐次2軸延伸、あるいは同時2軸延伸、熱処理することにより、配向ポリエ斯特ルフィルムを得ることができる。

**【0034】**

この際、本発明のポリエ斯特ル単独で製膜してもよいし、また他のポリエ斯特ル組成物に本発明のポリエ斯特ル組成物を1重量%以上混合して、金属濃度を変化させたフィルムを得る方法も、他品種の生産性や耐熱性の向上の観点から好ましい。

**【0035】**

また、本発明のポリエ斯特ル組成物からなる層と、他のポリエ斯特ル組成物からなる層との積層構成とすることにより、それぞれの層の特性を併せ持った積層フィルムとすることもできる。本発明の積層フィルムは、例えば、本発明のポリエ斯特ル組成物と他のポリエ斯特ル組成物を乾燥後、常法にしたがって、矩形積層部を備えた2層またはそれ以上の合流ブロックにて、各層が目的の厚み比および構成となって積層するように、口金より溶融押出して未延伸シートとし、続いて2軸延伸、熱処理することにより、製造することができる。

**【0036】**

2軸延伸フィルムとする場合、その延伸倍率は、とくに制限のあるものではないが、通常は縦、横それぞれ2～5倍の範囲内が適当である。あるいは縦、横延伸後、縦、横方向のいずれかに再延伸してもよいし、もちろん同時二軸延伸を行っても構わない。また、易接着層、粒子層等を形成する場合は、延伸前、または縦延伸と横延伸の間でコーティング成分をインラインで塗布してもよいし、延伸後オフラインコーティングしてもよい。

**【0037】**

本発明は、良好な色調（b値）を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れ、繊維用途や、磁気材料、包装材料、光学材料などのフィルム用途など、各種用途に好適に使用できる優れたポリエステルを製造するための触媒、およびそれを用いるポリエステル製造方法である。

### 【0038】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中の各特性は、次の方法により測定した。

### 【0039】

(1) ポリマーの固有粘度 ( $[\eta]$  (dL/g))

o-クロロフェノールを溶媒として、25℃で測定した。

### 【0040】

(2) ポリマーの色調

スガ試験機（株）社製の色差計（SMカラーコンピュータ形式SM-3）を用いて、ハンター値（L、a、b値）として測定した。

### 【0041】

(3) ポリエステル中のチタン、コバルト、リンなど各元素の含有量

理学電機社製蛍光X線装置（型番3270）を用い、ポリマ8gを溶融し板状に成型し、蛍光X線の強度を測定した。この値を既知含有量のサンプルで予め作成した検量線を用い、金属含有量に換算した。

### 【0042】

(4) ポリエステル中のリチウムなどアルカリ金属の含有量（原子吸光法）

日立製作所社製偏光ゼーマン原子吸光光度計型番180-80（フレーム：アセチレン-空気）アルカリ金属は原子吸光法により測定した。ポリマ8gを光源として中空陰極ランプを用いて、フレーム方式の原子化で原子化し、測光部により検出して予め作成した検量線を用いて、金属含有量に換算した。

### 【0043】

(5) ポリエステルのカルボキシル末端基量 (COOH)

Mauriceらの方法「Anal. Chim. Acta, 22, p363 (

1960)」によった。

#### 【0044】

##### (6) ポリマーの熱安定性 (%BB)

ポリマー8gを試験管に入れ、窒素雰囲気中0.1MPaの加圧下、300℃にて、10分間( $t_0$ )、6時間( $t$ )の熱処理を行い、そのときの $\eta$ を測定し、以下の式により算出した。

#### 【0045】

$$\%BB_t = (1 / [\eta]_t^{(1/0.75)} - 1 / [\eta]_{t0}^{(1/0.75)})$$

ただし、 $[\eta]_t$ は6時間熱処理時の値、 $[\eta]_{t0}$ は10分間熱処理時の値である。

#### 【0046】

##### (7) 異物数

ポリエステル中の異物はポリエステルチップを塩酸で洗浄し、その後、精製水で洗浄した後、10mgを採集し、それを260℃に加熱したプレパラート上で溶解するとおよそ500視野観察できるが、そのうち10視野観察し、最大直径が $1\mu m$ 以上の異物数をカウントし、その平均を取った。

#### 【0047】

##### (8) フィルムの粗大突起数H1、H2

測定面( $100\text{cm}^2$ )同士を2枚重ね合わせて静電気力(印加電圧5.4kV)で密着させた後、2枚のフィルム間で粗大突起の光の干渉によって生じるニュートン環から粗大突起の高さを判定し、1重環以上の粗大突起数をH1、2重環以上の粗大突起数をH2とした。なお、光源はハロゲンランプに564nmのバンドパスフィルタをかけて用いた。

#### 【0048】

ただし、上記測定面積で測定困難である場合には、測定面積を適宜変更し、 $100\text{cm}^2$ に換算しても良い。(例えば、測定面積 $1\text{cm}^2$ として、50視野について測定し、 $100\text{cm}^2$ に換算する。)

また、上記手法での測定が困難である場合は、3次元粗さ計(小坂研究所製SE-3AK:下記条件で、フィルム幅方向に走査して50回測定を行う。触針先

端半径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、触針荷重 $0.07\text{ g}$ 、測定面積幅 $0.5\text{ mm} \times$ 長さ $15\text{ mm}$ （ピッチ $0.1\text{ mm}$ ）、カットオフ値 $0.08\text{ mm}$ ）を用いて、高さ $0.28\text{ }\mu\text{m}$ 以上の突起個数と高さ $0.56\text{ }\mu\text{m}$ 以上の突起個数を測定し、 $100\text{ cm}^2$ に換算することによって、H1、H2を求めてても良い。さらに、必要に応じて、原子間力顕微鏡（AFM）や4検出式SEMなど公知のフィルム表面の突起個数測定手法を併用しても良い。

### 【0049】

(実施例1)

(触媒の調製)

エチレングリコール94.95重量部に、配位化合物②として構造式Dで表される化合物0.05重量部を150℃で30分加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液に化合物①としてチタンアセチルアセトナート（イソフタル酸溶液：チタン濃度10重量%）を5重量部加え、150℃で1時間溶解させ、触媒スラリーを得た（チタン含量は5,000ppmであった）。

### 【0050】

(ポリエステルの製造)

テレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部とのエステル化反応物を貯留分として、これにテレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部を加え、250℃でエステル化反応を続け、反応率が97%以上に達したエステル化反応物からテレフタル酸86重量部に相当する反応物を重縮合缶に移し、次いで、上記触媒を0.1重量部、ジメチルメチルホスホネートを0.004重量部添加し、重縮合反応層に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して133Paの減圧下、285℃で常法により攪拌速度一定下で3時間重合し、固有粘度 $[\eta] = 0.630$ のポリエステル組成物「I」を得た。結果を表1に示す。

### 【0051】

(実施例2～4)

実施例2～4は、実施例1と同様にして上記触媒を用いてポリエステルを製造した。但し、触媒調製、添加量は表1記載のように変更している。結果を表1に

示す。固有粘度  $[\eta] = 0.630 \sim 0.640$  のポリエステル組成物「I I、I I I、I V」を得た。結果を表1に示す。

### 【0052】

(実施例5)

(触媒の調製)

エチレングリコール94.95重量部に、配位化合物②として構造式Dで表される化合物0.05重量部を15.0℃で30分加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液に化合物①としてテトラブチルチタネート（イソフタル酸溶液：チタン濃度10重量%）を3.5重量部加え、15.0℃で1時間溶解させ、触媒スラリーを得た（チタン含量は5,000 ppmであった）。

### 【0053】

(ポリエステルの製造)

テレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部とのエステル化反応物を貯留分として、これにテレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部を加え、25.0℃でエステル化反応を続け、反応率が97%以上に達したエステル化反応物からテレフタル酸86重量部に相当する反応物を重縮合缶に移し、次いで、上記触媒を0.1重量部、ジプロピニルメチルホスホネートを0.005重量部添加し、重縮合反応層に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して133Paの減圧下、28.5℃で常法により攪拌速度一定下で3時間重合し、固有粘度  $[\eta] = 0.630$  のポリエステル組成物「V」を得た。結果を表1に示す。

### 【0054】

(実施例6)

実施例5で得られたポリエステル組成物「V」を充分に乾燥して押出機に供給し、キャスティングドラム上に溶融押出して、キャストドラム上に静電印加をかけながら融着させて急冷固化し、単層未延伸フィルムとした後、これを90℃で縦に3.5倍、105℃で横に3.5倍ずつ延伸し、厚み10μmのポリエステルフィルムを得た。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。結果を表2に示す。

## 【0055】

## (実施例7)

実施例3で得られたポリエスチル組成物「III」を充分に乾燥し、主層（A層）押出機に供給した。また、実施例4で得られたポリエスチル組成物「IV」を乾燥した後、副層（B層）押出機に供給して、二層ダイからキャスティングドラム上に溶融押出して、キャストドラム上に制電印加をかけながら融着させて急冷固化し、A/B型（厚み比6/1）の二層未延伸フィルムとした。次いで、この未延伸フィルムを90℃で縦に3.5倍、105℃で横に3.5倍ずつ延伸し、厚み8μmの積層ポリエスチルフィルムを得た（B層の積層厚み1.33μm）。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。結果を表2に示す。

## (実施例8)

実施例3で得られたポリエスチル組成物「III」を充分に乾燥し、主層（A層）押出機に供給した。また、実施例4で得られたポリエスチル組成物「V」を乾燥した後、副層（B層）押出機に供給して、二層ダイからキャスティングドラム上に溶融押出して、キャストドラム上に制電印加をかけながら融着させて急冷固化し、A/B型（厚み比6/1）の二層未延伸フィルムとした。次いで、この未延伸フィルムを90℃で縦に3.5倍、105℃で横に3.5倍ずつ延伸し、厚み8μmの積層ポリエスチルフィルムを得た（B層の積層厚み1.33μm）。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。結果を表2に示す。

## 【0056】

## (比較例1)

テレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部とのエステル化反応物を貯留分として、これにテレフタル酸86重量部、およびエチレングリコール39重量部を加え、250℃でエステル化反応を続け、反応率が97%以上に達したエステル化反応物からテレフタル酸86重量部に相当する反応物を重縮合缶に移し、次いで、テトラブチルチタネートを0.0035重量部、ジプロピニルメチルホスホネートを0.005重量部添加し、重縮合反応層に移行した

。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して 133 Pa の減圧下、28 5 °C で常法により攪拌速度一定下で 3 時間重合し、固有粘度  $[\eta] = 0.630$  のポリエステル組成物「VI」を得た。結果を表 1 に示す。

### 【0057】

#### (比較例 2)

ジプロピニルメチルホスホネートを添加しない以外は比較例 1 と同様の方法により、固有粘度  $[\eta] = 0.63$  のポリエチレンテレフタレート「VII」のチップを得た。結果を表 1 に示す。

### 【0058】

#### (比較例 3)

上記触媒の代わりに三酸化二アンチモンを 0.012 重量部添加する以外は実施例 1 と同様の方法により、固有粘度  $[\eta] = 0.63$  のポリエチレンテレフタレートのチップ「VIII」を得た。結果を表 1 に示す。

### 【0059】

#### (比較例 4)

比較例 2 で得られたポリエステル組成物「VI」を充分に乾燥して押出機に供給し、キャスティングドラム上に溶融押出して、キャストドラム上に静電印加をかけながら融着させて急冷固化し、単層未延伸フィルムとした後、これを 90 °C で縦に 3.5 倍、105 °C で横に 3.5 倍ずつ延伸し、厚み 10 μm のポリエステルフィルムを得た。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起は少ないものの、色調が悪く、さらに熱安定性が悪く生産性が悪化した。結果を表 2 に示す。

### 【0060】

#### (比較例 5)

比較例 3 で得られたポリエステル組成物「VIII」を充分に乾燥し、主層（A 層）押出機に供給した。また、比較例 2 で得られたポリエステル組成物「VI」を乾燥した後、副層（B 層）押出機に供給して、二層ダイからキャスティングドラム上に溶融押出して、キャストドラム上に制電印加をかけながら融着させて急冷固化し、A/B 型（厚み比 6/1）の二層未延伸フィルムとした。次いで

、この未延伸フィルムを90℃で縦に3.5倍、105℃で横に3.5倍ずつ延伸し、厚み8 $\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムを得た（B層の積層厚み1.33 $\mu\text{m}$ ）。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起は多く、色調が悪く、さらに熱安定性が悪く生産性が悪化した。結果を表2に示す。

【0061】

【表1】

	触媒	化合物①	化合物② モル比 (化合物② ／化合物①)	添加量 (金属量 ppm)	リソ化合物名	6時間	%BB	ポリマー 特性	色調	異物数	ポリエス タル組成 物名
						η	L	b (個／0.02 mg)			
実施例1	チタンアセチル アセトナート	D	0.1	5	ジメチルホスホ ネート	0.91	0.63	60.1	2.5	10	I
実施例2	チタンアセチル アセトナート	D	0.05	5	ジメチルホスホ ネート	0.95	0.64	60.2	2.5	3	II
実施例3	チタンアセチル アセトナート	H	0.05	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.95	0.63	60.1	2.6	3	III
実施例4	チタンアセチル アセトナート	C	0.05	5	ジメチルフェニルホス ホネート	0.95	0.64	60.2	2.7	3	IV
実施例5	トラブ'チルチ タネート	D	0.05	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.95	0.63	60.3	2.5	3	V
比較例1	トラブ'チルチ タネート	なし	—	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.98	0.63	60.3	5.3	3	VI
比較例2	トラブ'チルチ タネート	なし	—	5	なし	1.21	0.63	60.4	8.6	3	VII
比較例3	アンチモン	なし	—	100	なし	1.01	0.63	56.3	2.5	120	VIII

【0062】

【表2】

ポリマー 組成		異物数	%B3	色調		表面粗大突起数	
A層	B層	(個／0.0 2mg)	6時間	L	b	H1(個／100c m <sup>2</sup> )	H2(個／100c m <sup>2</sup> )
実施例6 ポリエス タル組成 物V		10	1.01	59.1	2.5	37	1
実施例7 ポリエス タル組成 物III		3	1.05	59.1	2.6	19	1
実施例8 ポリエス タル組成 物IV		3	1.05	59.1	2.6	23	1
比較例4 ポリエス タル組成 物VII		3	1.31	59.4	8.6	19	1
比較例5 ポリエス タル組成 物VIII		60	1.2	57.3	5.5	110	2

表2

【0063】

## 【発明の効果】

異物発生の少ない上述した本触媒を使用することにより、異物が少なく、口金

筋やフィルムの表面欠点などの問題を解決し、磁気材料フィルム用途などには好適であり、さらに良好な色調（b値）を有しております、得られたポリエステル自身が黄色く着色するために困難であった包装材料、光学材料などの用途に好適に使用できる優れたポリエステルを製造するための触媒、およびそれを用いるポリエステル製造方法を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

良好な色調（b値）を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れ、繊維用途や、磁気材料、包装材料、光学材料などのフィルム用途など、各種用途に好適に使用できる優れたポリエステルを製造するための触媒、およびそれを用いるポリエス

テル製造方法を提供する。

【解決手段】

下記一般式（1）または（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位化合物との反応生成物を含むポリエステル製造用触媒とする。



（R：炭素原子の数が2～10のアルキル基（互いに同一でも異なっていてもよい）

m：1～4の整数）

【選択図】 なし

特願 2002-291092

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**